

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-194834

(43)Date of publication of application : 12.11.1983

(51)Int.Cl.

C07C 49/403

C07C 45/82

C07C 45/86

(21)Application number : 57-103110

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 17.06.1982

(72)Inventor : KOMATSUBARA YUKIO
KUDOU TOMOYA

(54) PURIFICATION OF CYCLOHEXANONE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound useful as a constitutional component for ink for ink jetting recording, not producing adipic acid, etc., by adding an antioxidant to cyclohexanone, subjecting it to distillation under reduced pressure in an inert gas atmosphere so that cyclohexanone is purified.

CONSTITUTION: An antioxidant is added to cyclohexanone on the market, and the mixture is distilled in an inert gas atmosphere such as N₂ under reduced pressure, preferably ≤ 100 mmHg, so that cyclohexanone is purified, to give cyclohexanone having $\leq 10\mu\text{g/ml}$ active oxygen content, slightly producing an acidic substance such as adipic acid, etc. A phenolic compound and an amine-based compound are used as the antioxidant. 2,4,6-Tri-tert-butylphenol, etc. is used as the phenolic compound. and phenyl- α -naphthylamine, etc. as the amino-based compound. The amount of the antioxidant is preferably 0.05wt% based on cyclohexanone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—194834

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 49/403
45/82
45/86

識別記号

庁内整理番号
7824—4H
7824—4H
7824—4H

④ 公開 昭和58年(1983)11月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤ シクロヘキサノンの精製方法

—104号

① 特 願 昭57—103110

② 出 願 昭57(1982)5月10日

③ 特 願 昭57—76588の分割

⑦ 発 明 者 小松原幸雄

茅ヶ崎市松ヶ丘2丁目2番地58

⑧ 発 明 者 工藤知哉

神奈川県高座郡寒川町一之宮23

74—2

⑨ 出 願 人 東京応化工業株式会社

川崎市中原区中丸子150番地

⑩ 代 理 人 弁理士 井坂實夫

明 細 書

1. 発明の名称

シクロヘキサノンの精製方法

2. 特許請求の範囲

シクロヘキサノンに酸化防止剤を添加し、この混合物を不活性ガス雰囲気中において減圧蒸留することを特徴とするシクロヘキサノンの精製方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明はシクロヘキサノンの精製方法に関するものである。詳しくいえば本発明は、酸素の作用を受けてもアジピン酸などの酸性物質を生成しにくいシクロヘキサノンを得る方法に関するものである。

(発明の技術的背景)

高沸点溶剤としてしばしば使用される市販のシクロヘキサノンは、空気と接触することによつて酸化されて α -バレリアン酸、アジピン酸、 α -カプロン酸などを生成する傾向がある。こうしてアジピン酸などの酸性物質を含有するにいたつた

シクロヘキサノンは、その本来の使用目的に對して障害を及ぼすことがある。たとえばインクジェット記録用インクの構成成分として市販のシクロヘキサノンを使用すると、該インクの貯蔵中あるいは使用中にシクロヘキサノンが酸化されてアジピン酸などの酸性物質を生成し、こうして生成したアジピン酸などの酸性物質は、インク中に導電性物質として配合されている無機塩と反応してアジピン酸塩などを形成し、このアジピン酸塩などが不溶解性であるために析出する。析出したアジピン酸塩などは、インク循環系中においてインクの円滑な流れを阻害し、印字品質の悪化を招来する。

(先行技術)

上記のとおりであるから、アジピン酸などの酸性物質を生成しにくいシクロヘキサノンの出現が待望されていたのであるが、そのようなシクロヘキサノンを得る方法は未だ公開されていない。

(発明の目的)

発明者らは前記の現況に立脚して、アジピン酸

などの酸性物質を生成しにくいシクロヘキサノンを得る方法を開発することを目的として研究し、本発明に到達した。

(発明の構成)

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、活性酸素含有量が $10 \mu g/ml$ 以下のシクロヘキサノンであれば酸素と接触してもアジピン酸などの酸性物質を生成する傾向が極度に小さく、したがってインクジェット記録用インクを構成するために適当であること、およびこのようなシクロヘキサノンは、市販のシクロヘキサノンに酸化防止剤を添加し、この混合物を不活性ガス雰囲気中で減圧蒸留すれば得られることを知得した。

したがって本発明は、市販のシクロヘキサノンに酸化防止剤を添加し、この混合物を不活性ガス雰囲気中で減圧蒸留することによつて、活性酸素含有量が $10 \mu g/ml$ 以下であるシクロヘキサノンを得る方法である。

本発明の構成および関連事項について以下に詳説する。

-3-

本発明の方法において用いられる不活性ガスとしては、通常知られている窒素、ヘリウム、アルゴン、キセノンなどのガスを使用することができるが、工業的に使用する場合には窒素が好適である。

(酸化防止剤)

本発明において使用することのできる酸化防止剤には、フェノール系化合物とアミン系化合物がある。

フェノール系化合物としては2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフエノール、2,4,6-トリ-tert-ブチルフエノール、スチレン化フェノールなどのアルキルフエノール類、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフエノール)、ビスフェノールA、4,4'-ブチリデン-ビス(6-tert-ブチル-3-メチル)フェノール、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのモノアルキレンジアルキルフエノール類、2,6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'

(活性酸素)

本発明におけるシクロヘキサノン中の活性酸素含有量とは、下記の測定方法および計算式にしたがつて計算される数値である。

容量50 mlの活栓付き三角フラスコにあらかじめ入れた酢酸-クロロホルム(2+1)35 ml中に、試料(シクロヘキサノン)2 mlを添加し、次に50%ヨウ化カリウム水溶液0.2 mlを添加した後、フラスコの気相部を窒素ガスで置換し、密栓して30分間室温で放置する。放置後100 mlピーカーに液を移し、メタノール30 mlを加えた後、N/100チオ硫酸ソーダにより滴定して遊離されたヨウ素量を求める。シクロヘキサノン2 mlに含有される活性酸素量は次式により計算される。

$$\text{活性酸素含有量}(\mu g) = 80 \times f \times (A - B)$$

ただし上式中の文字は、下記の意味を有する。

f: N/100チオ硫酸ソーダ溶液の力価

A: 滴定に要したN/100チオ硫酸ソーダ溶液(ml)

B: 空試験の滴定に要したN/100チオ硫酸ソーダ溶液(不活性ガス)

-4-

-メチルベンジル)-4-メチルフエノールなどのジアルキレントリアルキルフエノール類、2,2'-チオビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフエノール)、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフエノール)などのビスフェノールモノサルフィド類を挙げることができる。

アミン系化合物としてはフェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ- β -ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、p-ヒドロキシ-ジフェニルアミン、p-ヒドロキシフェニル- β -ナフチルアミン、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンなどを挙げることができる。

これらの酸化防止剤は単独または混合して使用することができるが、シクロヘキサノンに対して少なくとも0.05重量%添加することが望ましく0.5重量%以上添加した場合には、その効果は飽

和状態となるので多量に添加する必要はない。

(蒸留条件)

シクロヘキサノンの沸点は155.6℃であるので、蒸留のときには減圧下で蒸留することが望ましく、100℃以下にして蒸留できるように100mmHg程度以下に減圧することが好ましい。

(実施例および比較例)

本発明をさらに理解しやすくするために、本発明の実施例および比較のための比較例を以下に記述するが、下記の実施例は本発明を制限するものではない。

実施例1

20gの蒸留フラスコに市販のシクロヘキサノン(東亜合成化学工業株式会社製)15.5g、酸化防止剤の2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール23gを入れ、窒素ガスを導入し、フラスコ内の空気を窒素ガスで置換し、15mmHgにして減圧蒸留した。

その結果、シクロヘキサノンの活性酸素含有量を26μg/mlから3μg/mlに低下させることがで

きた。

実施例2

実施例1と同じシクロヘキサノン17gに2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール20gを添加して、その混合物を実施例1に準じて減圧蒸留した。蒸留条件および活性酸素含有量を後記第1表中の実験番号1の行に示す。活性酸素含有量は4μg/mlまで減少した。

比較例1

前記の実施例1および実施例2において使用した市販のシクロヘキサノンを蒸留しないで、そのまま活性酸素含有量を測定した。その結果を第1表中の実験番号2の行に示す。活性酸素含有量は26μg/mlであつた。

比較例2

実施例1において使用したのと同じシクロヘキサノンに酸化防止剤を添加しないで、窒素気流中で15mmHgのもとに90℃までに留出する留分を集めた。この留分の活性酸素含有量は、第1表中の実験番号3の行に示すとおり17μg/mlで

-7-

-8-

あつた。

比較例3

実施例2において使用したのと同じシクロヘキサノンに酸化防止剤を添加しない以外は実施例2と同様に処理し、留出したシクロヘキサノンの活性酸素含有量を測定したところ、第1表中の実験番号4の行に示すとおり15μg/mlであつた。

第1表

実験番号	蒸留方法	滴定1	滴定2	空試験滴定量	滴定平均値	活性酸素含有量計算式	活性酸素含有量
1	窒素中90℃まで蒸留 入れ75℃まで蒸留 15mmHg	0.30ml	0.40ml	0.25ml	0.35 ml	$80 \times 1 \times (0.35 - 0.25) / 2$	4μg/ml
2	未蒸留品	0.90ml	0.90ml	0.25ml	0.90 ml	$80 \times 1 \times (0.90 - 0.25) / 2$	26μg/ml
3	窒素中90℃まで蒸留 15mmHg	0.60ml	0.75ml	0.25ml	0.675ml	$80 \times 1 \times (0.675 - 0.25) / 2$	17μg/ml
4	窒素中75℃まで蒸留 15mmHg	0.60ml	0.65ml	0.25ml	0.625ml	$80 \times 1 \times (0.625 - 0.25) / 2$	15μg/ml

(注) 第1表中のBHTは、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノールを意味する。

(参考例)

本発明によつて得られた精製シクロヘキサノンを使用して構成したインクジェット記録用インクと、市販のシクロヘキサノンを使用して構成したインクジェット記録用インクについて、それらの性能を比較した。

参考例において使用した素材は、次のとおりである。

(1) 溶 剤

シクロヘキサノン 東亜合成化学工業㈱製

エタノール 今津薬品㈱製

(2) バインダー

スミライトレジンPR-51369F 住友ジュレズ㈱製

(3) 導電性附与剤

チオン酸ナトリウム 純正化学㈱製

硝酸リチウム 関東化学㈱製

(4) 染 料

オイルブラックHBB オリエント化学工業㈱製

(5) 界面活性剤

信越シリコーンKp-340 信越化学工業㈱製

上記素材を第2表に示す組成に従つて配合して溶解後、フロロポアフィルター（孔径2 μ m、住友電工㈱製）で濾過し、4種のインクジェット記録用インクを調製した。表中の配合量の数値は重量部である。

表中、参考例1および参考例3は未処理のシクロヘキサノンを使用し、参考例2および参考例4は、酸化防止剤を添加し、窒素雰囲気中で減圧蒸留したシクロヘキサノンを使用した。

-11-

-12-

第 2 表

		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
溶 剤	シクロヘキサノン	60	60	60	60
	エタノール	33	33	34	34
バインダー	スミライトレジン				
	PR-51369F	4	4	4	4
導電性 附与剤	チオン酸ナトリウム	0	0	0.9	0.9
	硝酸リチウム	1.9	1.9	0	0
染 料	オイルブラックHBB	1	1	1	1
界 面 活性剤	信越シリコーン				
	Kp-340	0.1	0.1	0.1	0.1
用いたシクロヘキサノンの 活性酸素含有量(μ g/ml)		26	3	26	3
アジピン酸塩の存在		6ヶ月後 析出	1年後 なし	6ヶ月後 析出	1年後 なし

参考例2のインクジェット記録用インクを、日立IJプリンター（P-610型）に適用して、長期安定性テストを行つたが、循環系をつまらせることがなく、印字品質においても非常に良好な結果を得た。参考例4のインクジェット記録用インクについても同様のテストをして、同様の結果を得た。

(発明の効果)

上記の実施例および比較例によつて理解されるように、本発明の精製方法によればシクロヘキサノン中の活性酸素含有量を10 μ g/ml以下に低下させることができ、ひいては本発明によつて得られるシクロヘキサノンを使用すれば、長期間にわたつて安定性を保持するインクジェット記録用インクを製造することができる。

出 願 人 東京応化工業株式会社

代理人 弁理士 井 坂 實 夫

-13-

-14-